



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11077883 A**(43) Date of publication of application: **23 . 03 . 99**

(51) Int. Cl.  
**B32B 9/00**  
**B32B 7/02**  
**B32B 27/36**  
**C08J 7/00**  
**C08J 7/00**  
**C23C 14/08**  
**G02F 1/1343**  
**H01B 5/14**  
**H01L 29/40**

(21) Application number: **09247178**(22) Date of filing: **11 . 09 . 97**(71) Applicant: **mitsui chem inc**

(72) Inventor:  
**SUZUKI AKIRA**  
**KOYAMA MASATO**  
**KIKKAI MASAOKI**  
**HARADA YUICHIRO**  
**SAKAI YOSHIHIRO**  
**NAKAJIMA AKIYOSHI**

(54) **PRODUCTION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a transparent conductive laminate having good surface flatness and peeling properties.

SOLUTION: A transparent conductive laminate is produced

by laminating a transparent conductive layer on the surface of a polymeric substrate film. In this case, after the transparent conductive layer is laminated on the polymeric substrate film, the laminate is heat-treated at 100-200°C under pressure of at least 1 kg/cm<sup>2</sup> by inert gas.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-77883

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

A

7/02

1 0 4

7/02

1 0 4

27/36

27/36

C 0 8 J 7/00

C F D

C 0 8 J 7/00

C F D C

3 0 1

3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-247178

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 鈴木 彰

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 小山 正人

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 吉開 正彰

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な表面平坦性とペン撻動性を有する透明導電性積層体の製造方法を提供する。

【解決手段】 高分子基体フィルム表面に透明導電層を積層する透明導電性積層体の製造方法であって、高分子基体フィルム表面に透明導電層を積層した後、不活性気体による少なくとも1kg/cm<sup>2</sup>の加圧下において、温度100～200℃で加熱処理することを特徴とする透明導電性積層体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子基体フィルム表面に透明導電層を積層する透明導電性積層体の製造方法であって、高分子基体フィルム表面に透明導電層を積層した後、不活性気体による少なくとも  $1 \text{ kg/cm}^2$  の加圧下において、温度  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  で加熱処理することを特徴とする透明導電性積層体の製造方法。

【請求項 2】 高分子基体フィルムの厚みが  $5 \sim 500 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性積層体の製造方法。

【請求項 3】 高分子基体フィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムであることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性積層体の製造方法。

【請求項 4】 透明導電層の厚みが  $10 \sim 100 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性積層体の製造方法。

【請求項 5】 透明導電層がインジウム-錫酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性積層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高分子フィルムを基体とする透明導電性積層体の製造方法に関するものであり、具体的にはタッチパネル用透明電極に適した透明導電性積層体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 透明導電性積層体はその透明性および導電性を利用して、タッチパネル用電極、液晶表示素子用電極、エレクトロルミネッセンス素子用電極、エレクトロクロミック素子用電極、電磁波シールド材などディスプレイ分野の用途に広く利用されている。

【0003】 透明導電膜としては、従来から金属薄膜、金属酸化物薄膜、それらの多層薄膜が広く利用されている。なかでもインジウム-錫酸化物（以下、ITO という）は透明性、導電性に優れているため広く用いられている。

【0004】 これらの透明導電膜の製造方法には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、ゾルーゲル法などが知られている。なかでもスパッタリング法は長時間にわたり安定した製膜が可能のため大面積にわたり製膜するのに適しており、高分子基体フィルム上に透明導電膜の薄膜を形成することに好適である。

【0005】 高分子基体フィルムは、ガラス基体に比べ、薄い、軽い、割れない、打ち抜き加工性に優れるなどの特徴があり、電子情報機器の携帯端末化に切望されている材料である。上記用途の中でも、タッチパネル用電極の場合には、基体として高分子基体フィルムを用いたものが特に有望である。

【0006】 タッチパネルとは、2枚の対向した電極の間にスペーサーを挟んだものである。ペンなどによる加

重入力時に対向する電極が接触することで入力操作を電気信号として得、入力解消に伴いもとの形状に戻るというものである。このため、耐屈曲性に優れることが非常に重要である。すなわち、ペンを用いて繰り返し入力しても透明導電層が損傷を受けないこと、つまり良好なペン摺動性が必要不可欠である。また、通常はディスプレイの表示部の前面に配置するため、高透明である必要がある。よって、タッチパネル用透明電極には、高透明性、均一な表面抵抗、良好な表面平坦性、良好なペン摺動性といった全ての性能が要求される。

【0007】 基体としてガラスを用いる場合は、透明導電膜を形成する際の基体温度を ITO が微結晶化するために必要な  $200^\circ\text{C}$  以上にする事ができる。さらに透明導電膜形成後に  $300^\circ\text{C}$  以上の高温で熱処理を行うことで、ITO の結晶性が増し、耐久性が飛躍的に向上することがわかっている。

【0008】 しかしながら、基体として高分子フィルムを用いる場合は、その耐熱性の低さから透明導電膜を形成する際の基体温度を低くしなければならず、結晶性の ITO が得られないためにタッチパネル用透明電極に求められる良好なペン摺動性をもつ薄膜を直接製膜できないという問題があった。

【0009】 この問題に対して、従来の技術として、高分子フィルム上に ITO 膜を低温で形成した後に  $100^\circ\text{C}$  から  $250^\circ\text{C}$  で加熱処理して ITO を部分的に結晶化させることで良好なペン摺動性を得る方法が、特開昭 61-79647 号公報、特開平 1-100260 号公報、特開平 2-194943 号公報、特開平 8-64034 号公報などに開示されているが、加熱処理工程の条件を精密に制御しなければフィルムにかかる熱量が均一とならずに結晶化度のばらつきが生じて均一な表面抵抗が得られなかったり、加熱処理温度が高いと高分子フィルムが変形して表面平坦性が失われたり、オリゴマーの析出により白濁して透明性が損なわれるなど、タッチパネル用透明電極としてのペン摺動性以外の要求性能を損なうという問題があった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題に鑑み、従来までの技術で培われた高透明性および均一な表面抵抗を維持しつつ、さらに良好な表面平坦性とペン摺動性を兼ね備えた透明導電性積層体の製造方法を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題の解決について鋭意検討した結果、高分子基体フィルムの表面に透明導電層を積層した後、特定の加圧条件下で加熱処理することにより、高透明性、均一な表面抵抗、良好な表面平坦性、良好なペン摺動性を有する透明導電性積層体が製造し得ることを見出した。

【0012】 すなわち、本発明は、高分子基体フィルム

表面に透明導電層を積層する透明導電性積層体の製造方法であって、高分子基体フィルム表面に透明導電層を積層した後、不活性気体による少なくとも $1\text{ kg/cm}^2$ の加圧下において、温度 $100\sim 200^\circ\text{C}$ で加熱処理することを特徴とする透明導電性積層体の製造方法が提供される。

【0013】従来、常圧において単に加熱処理を行っていたため、フィルムにかかる熱量が不均一になり、表面抵抗にばらつきが生じることや、熱により高分子基体フィルムの表面平坦性および高透明性が損なわれるといった問題点があった。これらの問題点を解決するために、本発明者らは、高分子基体フィルムにかかる熱量が均一になることと、及び、高分子基体フィルム自体の変形を外力により抑えることを念頭に置き、特定の加圧条件下で加熱処理することに思い至ったものである。

【0014】特定の加圧条件下で加熱処理することにより、高分子基体フィルムにかかる熱が短時間で均一に行き届くこととなる。そのため、次の効果を奏することができる。第一の利点として、精密な温度制御など必要なしに容易に表面抵抗のばらつきを電極として使用できる程度の低位に抑えることができる。第二の利点として、加圧により高分子基体フィルムの変形が抑えられ、表面平坦性を維持できる。第三の利点として、加熱によって生じるオリゴマーがフィルム内部から表面へ析出することが抑えられ、白濁および透明性の低下を防ぐことができる。

【0015】また、研究を進めた結果、加圧に用いる気体の種類によって加熱処理後の透明導電性積層体の性質に大きく差が生じることも見出した。すなわち、加圧に酸素などの活性ガスを含む気体を用いると、透明導電層と反応してベンゾ酸性を損ねたり、高分子基体フィルムと反応してその機械強度を損ねたりするため、例えば、タッチパネル用電極等として使用する際には不活性気体を用いる方がよいことがわかった。

【0016】以上のように、本発明により製造した透明導電性積層体は、優れた屈曲耐久性をもつので、タッチパネル用透明電極としてばかりでなく、液晶表示素子用電極、エレクトロルミネッセンス素子用電極、エレクトロミック素子用透明電極、電磁波シールド材、透明面発熱体などの用途にも用いることができる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する高分子基体フィルムとしては、 $400\sim 800\text{ nm}$ の可視光線領域において、光線透過率が $80\%$ 以上、さらに好ましくは $85\%$ 以上であり、かつ、 $100^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性、さらに好ましくは $130^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性をもつ高分子フィルムが挙げられる。かかる特性を有する高分子基体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETという）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエ

ステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリプロピレン、ポリスチレン等のフィルムが挙げられる。価格、透明性等を考慮すると、これらの内、PETフィルムが好ましい。厚みは、通常 $5\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。好ましくは $20\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である。また、これらの高分子フィルム中に他の色素分子などをブレンドしてもよい。

【0018】高分子基体フィルムの透明導電膜を形成する面と反対の面には、ハードコート層、ガスバリア層、反射防止層、ニュートンリング発生防止層など各種効果をもつ修飾層を形成することができる。また、基体フィルムと透明導電層の間に両者の密着性を向上させるための層、例えば、水性ポリエステル、シランカップリングなどの層を形成することもできる。

【0019】本発明で使用する透明導電層としては、ITOなどの金属酸化物薄膜、金、銀、銅などの金属薄膜、およびそれらの多層薄膜が挙げられる。透明性、導電性等を考慮すると、これらの内、ITOが好ましい。

【0020】本発明による加圧下での加熱処理後に、タッチパネル用電極として望まれる $80\%$ 以上の光線透過率および $1000\text{ }\Omega/\square$ 以下の表面抵抗を得るためには、透明導電層の厚みは $10\sim 100\text{ nm}$ であることが好ましい。透明導電層の作製法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、ゾルゲル法などが用いられる。長時間の安定製膜性等を考慮するとスパッタリング法が好ましい。スパッタリング法は、例えば、DCマグネトロン法、RFマグネトロン法、イオンビーム法等の公知の方法のいずれを適用しても良い。中でもマグネトロン法は基材への衝撃が少ないので好ましい。

【0021】また、高分子基体フィルムと透明導電層の間に中間層を挿入してもよい。中間層としては金属、金属酸化物、金属酸窒化物などが用いられ、透明性を損なわない限り厚みに制限はなく多層構造にしても構わない。さらに、透明導電層の上部に修飾層を設けてもよい。上部修飾層にも、金属、金属酸化物、金属酸窒化物などが用いられ、透明性を損なわない限り厚みに制限はなく多層構造にしても構わない。これらの中間層および上部修飾層は、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法、ゾルゲル法、コーティング法などにより形成することができる。

【0022】上記のように作製した透明導電性積層体に加圧下で加熱処理を行う。加圧条件は $1\text{ kg/cm}^2$ 以上であればよい。圧力が高いほど加熱処理が短時間でできるので好ましい。上限については設備費、安全性等を考慮すると、通常 $20\text{ kg/cm}^2$ 程度である。フィルム同士の固着などによる表面欠陥が生じること等を（防止することを）総合的に勘案すると、圧力は $2\sim 10\text{ kg/cm}^2$ 程度であることが好ましい。

【0023】加圧気体には透明導電層や高分子基体フィルムとの反応を避けるため、不活性気体を用いるのが好ましい。不活性気体としては、窒素、アルゴンなどが挙げられる。経済性を考慮すると窒素が望ましい。また、熱処理温度が高いほどベン摺動性は向上するが、高分子基体フィルムの機械的強度が劣化する。かかる点を考慮すると100～200℃程度が好ましい。200℃を超えるとフィルムの表面平坦性が失われるため好ましくなく、100℃未満ではベン摺動性が向上しないため好ましくない。PETフィルムを用いた場合は、120℃～170℃が好ましい。熱処理時間は、少なくとも15分間程度である。上記温度範囲であれば、通常、15分～24時間程度が好ましい。

【0024】以上のようにして作製した透明導電性積層体は、高透明性、均一な表面抵抗、良好な表面平坦性、良好なベン摺動性を兼ね備えるため、例えば、タッチパネル用電極として最適である。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。尚、実施例に示したベン摺動性、光線透過率及び表面平坦性は下記方法により測定した。

##### (1) ベン摺動性

測定方法の概要を〔図1〕及び〔図2〕に示す。〔図1〕は、ベン摺動性の測定方法の概要を示す側面模式図である。図において、ガラス基板1上にスペーサー2を配置し、その表面に試料である透明導電性積層体3をその透明導電層5を介して重ねる。透明導電性積層体3のPETフィルム層5の表面の摺動性を測定する。PETフィルム層5の表面のほぼ中央部をペン6で押圧して、透明導電層4とスペーサー2及びガラス基板1とを摺動させた。摺動前の抵抗値( $R_0$ :[ $\Omega$ ])と摺動後の抵抗値( $R$ :[ $\Omega$ ])との比( $R/R_0$ )でベン摺動性を判定する。 $(R/R_0)$ 値が小さいもの(1に近いもの)をベン摺動性が良好であると判定する。〔図2〕は、ベン摺動性測定用試料の形状を示す平面模式図である。幅70mm、長さ90mmの透明導電性積層体3の

透明導電層4側の表面の両端に幅10mmの抵抗値測定用銀ペースト電極7、7'を配設して試料とする。摺動条件は、先端部の直径8mmφのポリアセタール製ペンに250gの加重をかけ、距離35mmの間を3往復/秒の速度で10000回往復させた。

#### 【0026】(2) 光線透過率(%)

霞度計(日本電色工業(株)製、形式:NDH-300A)を用いて、JISK-7105に規定される方法に基づいて測定した。

#### (3) 表面平坦性

熱処理後の試料(サイズ:A4版)の表裏両面を目視により観察した。ウロコ状の斑紋が観察されたものを不良、観察されないものを良好と評価した。

#### 【0027】調製例1

<透明導電性積層体の製造>可視光線透過率88%、厚み188 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの片面に、DCマグネトロンスパッタリング法にて透明導電層を形成した。すなわち、真空槽を $4 \times 10^{-3}$ Paまで減圧した後、アルゴンガスを圧力が0.3Paになるまで導入し、酸化錫の含有量が10重量%である酸化インジウム-酸化錫ターゲットに6kWの電力を投入し、更に、得られる比抵抗が最小となるように、凡そ0.001Paの酸素ガスを導入した。これにより、厚み20nmのITO層を透明導電層とする透明導電性積層体を形成した。

#### 【0028】実施例1～6、比較例1～6

上記の如くして得られた透明導電性積層体を〔表1〕に示す雰囲気(加圧気体)、圧力及び加熱温度の各条件下で加圧加熱処理を行なった。処理時間は2時間とした。加圧加熱処理後の透明導電性積層体について、上記方法によりベン摺動性、光線透過率及び表面平坦性を測定した。尚、比較例1では加圧加熱処理を実施しなかった。得られた結果を〔表1〕に示す。

#### 【0029】

##### 〔表1〕

10

20

30

	加圧気体	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	加熱温度 (°C)	ペン撓動性 (R/Ro)	透過率 (%)	表面 平坦性
実施例 1	窒素	4	150	1.02	88	良好
実施例 2	窒素	4	130	1.03	88	良好
実施例 3	窒素	6	150	1.02	88	良好
実施例 4	アルゴン	4	150	1.02	88	良好
実施例 5	窒素	4	180	1.03	89	良好
実施例 6	窒素	2	150	1.02	88	良好
比較例 1	--	--	--	1.10	87	良好
比較例 2	窒素	4	220	1.20	80	不良
比較例 3	窒素	0	150	1.07	88	良好
比較例 4	窒素	4	50	1.10	87	良好
比較例 5	空気	4	150	1.08	88	良好
比較例 6	窒素	0.5	150	1.05	88	良好

## 【0030】

【発明の効果】本発明により、透明性および表面平坦性を損なうことなしにペン撓動性が大幅に改善された透明導電性積層体が提供される。得られた透明導電性積層体はタッチパネル用電極として最適である。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】は、ペン撓動性の測定方法の概要を示す側面模式図である。

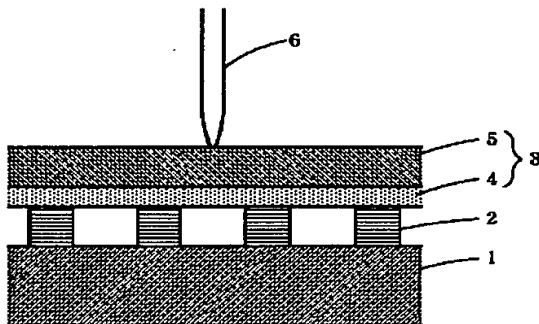
【図 2】は、ペン撓動性測定用試料の形状を示す平面模

式図である。

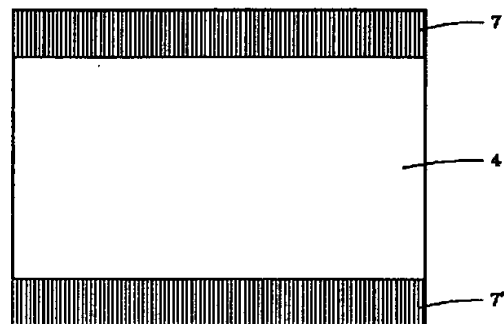
## 【符号の説明】

- 1 ガラス基板  
2 スペース  
3 透明導電性積層体  
4 透明導電層  
5 PETフィルム  
6 ペン  
7、7' 抵抗値測定用銀ペースト電極

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 2 3 C 14/08  
G 0 2 F 1/1343  
H 0 1 B 5/14  
H 0 1 L 29/40

C 2 3 C 14/08  
G 0 2 F 1/1343  
H 0 1 B 5/14  
H 0 1 L 29/40

D  
A  
A

(72)発明者 原田 祐一郎  
愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地  
三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 坂井 祥浩  
愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地  
三井東圧化学株式会社内  
(72)発明者 中島 明美  
愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地  
三井東圧化学株式会社内